

PAT-NO: JP358040833A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58040833 A  
TITLE: NITRIDE FILM PRODUCTION DEVICE  
PUBN-DATE: March 9, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKEUCHI, HIROSHI  
SHIBAGAKI, MASAHIRO  
HORIIE, YASUHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP56139340

APPL-DATE: September 4, 1981

INT-CL (IPC): H01L021/318, C01B021/06 , B01J019/08

US-CL-CURRENT: 427/400, 427/575

ABSTRACT:

PURPOSE: To directly obtain a good quality nitride film without being influenced by a plasma excitation light by a method wherein a gas containing N<sub>2</sub> is discharge-dissociated in a discharge chamber resulting in the production of long life time activated N<sub>2</sub>, and this is transported to a reaction chamber provided at the position isolated from the discharge chamber then being reacted with a heated sample therein.

CONSTITUTION: A microwave electric power from a microwave power source 11 is supplied to a wave guide 15 having a short plunger tuner 22 and a water cooling

jacket 23 via an isolator 12, a directional coupler 13 and a three pole tuner 14. On the other hand, an exhaust port 19 having a vacuum gauge 28, a trap 20 and a lid 27 are provided to a reaction tube 18 surrounded by heating sources 24, and a discharge tube 16 having a gas inlet 21 is projected to the side opposed to the lid 27 via a transport tube 17 made of quartz then being inserted into the wave guide 15. In this construction, a sample 26 supported by a support made by quartz 25 is put into the reaction tube, and the activated N<sub>2</sub> matched in tuners 14 and 22 and generated by a glow discharge in the discharge tube 16 is carried onto the sample 26 resulting in the production of a nitride film.

COPYRIGHT: (C)1983; JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—40833

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 L 21/318

C 01 B 21/06

// B 01 J 19/08

識別記号

庁内整理番号

7739—5F

7508—4G

6953—4G

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月9日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

## ⑭ 窒化膜生成装置

京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑯ 特 願 昭56—139340

⑰ 発 明 者 堀池靖浩

⑱ 出 願 昭56(1981)9月4日

川崎市幸区小向東芝町1番地東

⑲ 発 明 者 竹内寛

京芝浦電気株式会社総合研究所

川崎市幸区小向東芝町1番地東

内

京芝浦電気株式会社総合研究所

⑳ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

内

川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 発 明 者 柴垣正弘

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

川崎市幸区小向東芝町1番地東

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

## 窒化膜生成装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 真空容器内に窒素を含むガスを供給し、放電によつてこのガスを解離して活性化窒素を生成し、容器内に置かれた試料の表面を直接窒化して窒化膜を生成する装置において、活性化窒素を生成する放電室と、この放電室から輸送される活性化窒素により試料表面に窒化膜を生成する反応室とを離隔して設けたことを特徴とする窒化膜生成装置。

(2) 放電室は、マイクロ波電力を導入して供給されたガスを放電解離させるものである特許請求の範囲第1項記載の窒化膜生成装置。

(3) 放電室と反応室の間は、所定の長さの活性化ガス輸送管により連通している特許請求の範囲第1項記載の窒化膜生成装置。

(4) 反応室は内部に置かれた試料を加熱するためのランプまたはヒーターによる加熱源を有

する特許請求の範囲第1項記載の窒化膜生成装置。

(5) 放電室、反応室および両室間の連通部のうち少なくとも放電室の内壁をシリコン窒化物で構成した特許請求の範囲第1項記載の窒化膜生成装置。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、シリコン等を直接窒化して窒化膜を生成する装置に関する。

LSIは年々高集積化の一途をたどっている。例えばMOSメモリの代表的な例として、DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセスメモリ)をみると、16Kビットから64K、そして256Kビットへと急速に展開しており、1MビットDRAMも数年先には発表されようとしている。このようにチップの大きさはほぼ同じで、しかも高密度になつていくため、DRAMのメモリセル部の面積はますます小さくならざるを得ないが、その記憶容量も比例して減少することはないが、オン、オフ時のS/N比の問題で避けねばなら

ず、その結果記憶容量を形成するMOSキャパシタの $\text{SiO}_2$ 膜の薄膜化が要求される。例えばDRAMを例にとると $\text{SiO}_2$ の膜厚は、64Kビットでは現行400Åに対し、256Kビットでは250Åそして1Mビットでは70Åが必要とされる。しかし $\text{SiO}_2$ の薄膜化に伴い、その成膜の制御性がばかりでなく、欠陥密度が大幅に増加し、 $\text{SiO}_2$ 膜の耐電圧特性が急激に悪化する。この問題に対し、 $\text{SiO}_2$ のかわりに誘電率が約2倍の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を用いることが考えられる。一方、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は従来モノレラレ( $\text{SiH}_4$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )を約850°C程度の温度で熱分解し、気相成長(CVD)させて堆積されていた。しかしこの方法では、 $\text{Si}$ 基板上に薄い $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を形成しても、(1)膜厚の制御が難しい、(2) $\text{Si}$ 上には本来30Å程度の自然酸化膜があり、MNOS構造ができ、C-V特性にヒステリシスが生じる、(3) $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Si}$ 界面の表面単位密度が $10^{12}/\text{cm}^2$ 以上になり、良好なMOS構造ができない、といった欠点があつた。そこで最近

3

英管1の一方はふた2で、他方は排気系に接続される。石英管1の中に $\text{SiO}_2$ コートしたサセプタ3に支持された $\text{Si}$ ウエハ4が縦型に並べられている。一方石英管1の外側(大気)にはコイル5が巻かれておりRF電源6が接続されている。7はガス導入部であり、ここから $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2+\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 等のガスが供給される。いま $\text{NH}_3$ ガスが0.1~10 Torr程度になるように石英管1内の圧力を設定し、RF電源6から400KHzの高周波を印加すると石英管1内にグロー対電8を生じ、 $\text{NH}_3$ ガス等を解離すると共に誘導加熱により、 $\text{Si}$ ウエハ4が加熱される。この結果窒素を含んだガスプラズマと高温の $\text{Si}$ ウエハ4との間に反応が生じ、 $\text{Si}$ の直接窒化が行われる。報告によれば $\text{NH}_3$ の流量が1ℓ/分高周波電力が10KW、 $\text{Si}$ ウエハの温度が1050°Cの条件で、約200分で、120Å程度の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜が形成されている。

このようにグロー対電を用いていることにより、比較的低温でしかもより早く窒化が促進さ

1200°C以上の高温中で $\text{N}_2$ と $\text{Si}$ と直接反応させて $\text{Si}$ 上に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜を形成する試みがなされている。しかし、 $\text{SiO}_2$ 膜の場合は900~1100°Cで酸素又は、スチーム等により、短時間で1000Å程度のものが形成されるのに対し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の場合は1100°Cで $\text{N}_2$ ガスにより1時間 $\text{Si}$ を窒化しても50Åの厚さしか得られず1200°Cの高温下でも100Å以下でそれ以後余り進行しない。しかも膜質は均一でなく、島状に形成される。(例えばJ-Electrochem Soc: SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY (March 1978)の論文"Very Thin Silicon Nitride Films Grown by Direct Thermal Reactive with Nitrogen"参照)。

このようなシリコンの直接窒化の主に低い成長速度の問題に対し、最近、昭和50年春季第28回応用物理学会の講演会において、グロー対電を用いたシリコンの直接窒化方法が報告された(伊藤隆司:29P-C-5)。

この方法の概略を第1回を用いて説明する。石

4

れることが確認されている。しかしながら本方法では400KHzの放電を用いていることからプラズマ内のイオン化エネルギーが高くなり、従って試料へのイオン衝撃が大きく、半導体素子への照射損傷が懸念される。また本方法は $\text{Si}$ の加熱と導入ガスのグロー対電の両方を同時に行なうという巧妙な手段を用いているが、そのため窒化のパラメータが導入RF電力のみに依存し、窒化速度が限定されると共に、 $\text{NH}_3$ などのガスプラズマが石英管の $\text{SiO}_2$ を還元して酸素を生じ、これが膜中に混入する危険性があり、上記報告中のデータの中にもこれが示されている。一方、本方法はプラズマ内に試料を配置しているため、窒化機構が、プラズマ内の中性ラジカル種で行なわれているのか、又は上記イオンの高エネルギー衝撃による援助(assist)なのかそのもので行われているが明確でなかった。

本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたもので試料を損傷することなく、直接窒化により

5

6

半分を成長速度で良質の窒化膜を生成し得る装置を提供するものである。

本発明は、窒素を含むガスを放電室で放電解離させて長寿命の活性化窒素を生成し、その活性化窒素を放電室とは隔離した位置に設けられた反応室に輸送し、反応室で加熱された試料と活性化窒素とを反応させ、試料表面を直接窒化させることを特徴とする。

本発明によれば、放電室と反応室を分離することによつて試料や反応室がプラズマ励起光の影響を受け入れることがなくなり、良質の窒化膜が生成する。またプラズマ励起光内に試料を置く従来装置に比べて、窒化膜の成長速度が速いことも実験的に確認された。

以下本発明を一実施例により、図を用いながら詳細に説明する。第2図は本発明の一実施例の装置の概略図である。11はマイクロ波電源であり、これより245 GHzのマイクロ波電力がアイソレータ12、方向性結合器13、三本柱チューナ14、等を経て、スリーブが付いた

7

された試料26が配置されている。27は反応管18のフタであり、28は真空ゲージである。

即ち、この装置は、放電管16、輸送管17、および反応管18が全体で一つの真空容器を構成しているが、放電管16部分が導入されたガスを放電解離する放電室となり、この放電室とは、隔離した位置にある反応管18部分が放電室で生成されて輸送される活性化窒素により試料を窒化する反応室となつている。

第3図はこの装置により、試料26としてシリコン基板を用い $N_2$ ガスの圧力を1.0 Torrに設定し、マイクロ波電力1KW/cm<sup>2</sup>によりプラズマ放電をおこしたときの窒化時間に対する $Si_3N_4$ 膜の生成された膜厚を示した。図の(a)、(b)、(c)、(d)は基板温度1150°C、1050°C、950°C、850°Cにそれぞれ対応する。これから明らかな様に $Si_3N_4$ 膜の成長膜厚が基板温度に依存し、同一条件では高温下で速い膜の生成が行なわれかつ成長時間に対しては(a)、(b)、(c)、(d)共に比例して $Si_3N_4$ 膜が生成されている。又、この歩

9

導波管15に供給される。この導波管15に石英製放電管16が貫通している。放電管16の先には同じく石英製輸送管17を介して石英製反応管18が結合している。反応管18は排気口19からポンプ油逆流防止用の液体窒素トラップ20を経てロータリポンプ（図示せず）で排気される。放電管16の一方にガス導入口21が設けられ、ここから例えば $N_2$ ガスが0.1~1 Torr程度に導入され、マイクロ波電力が導波管15の両端の3本柱チューナ14とレゾナートブランシヤチューナ22により整合されて供給されると、放電管16内にグロー放電を生じる。23は導波管15のスリーブを冷却するための水冷用ジャケットである。このようにして放電管16で $N_2$ のグロー放電により活性化窒素が生成されると、これが輸送管17を介して反応管18内に導入される。反応管18はその外部に温度制御可能な例えばハロゲンランプ（またはヒータ）による加熱源24が配置され、内部に石英からなる支持台25上に支持

8

施例により生成した $Si_3N_4$ 膜の屈折率を条件(a)、(b)、(c)についてエリブソメトリで測定した結果を第4図に示した。図から明らかな様にこの実施例で生成した $Si_3N_4$ の屈折率は生成温度によらず一定で約2.0を示している。

これらの結果はマイクロ波放電によつて励起された活性化窒素が励起光やマイクロ波電界の全くない所に輸送され、窒化を生じたものであるが、グロー放電内での窒化の特性を調べるため次の実験を試みた。第2図の装置においてマイクロ波放電をさせながら更に輸送管17にコイルを巻き400 KHzの低周波電力を印加する。これにより輸送管17内にグロー放電が生じると共にアフターグローが反応管18内に拡大する。これは反応管18内が高温で熱せられて熱電子が充満しており、この影響でアフターグローが広がるものと考えられる。これで窒化速度が更に向上することを期待したのだが、結果はマイクロ波放電だけの場合に較べて、約30%程、窒化速度が低下した。この低下の原

10

図は $N^+$ イオンによるエッチング効果と考えられるが、これにより本発明によるグロー放電外での窒化の有効性が証明された。

第5図は上記実施例(温度条件(a))により生成した $Si_3N_4$ 膜 $100\text{\AA}$ を用いてMOSキャパシタを形成し、そのC-V特性(A)を同一膜厚の $SiO_2$ 膜のそれ(b)と比較して示したものである。容量Cは $SiO_2$ 膜の容量 $C_{ox}$ で規格化して示してある。第5図から明らかなように $SiO_2$ 膜と変らぬ良好な特性が得られ、表面単位密度が $2 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ の良好な膜であった。又第6図は $Si_3N_4$ 膜厚 $100\text{\AA}$ (温度条件(a))の耐圧分布(I)について同じ膜厚の $SiO_2$ 膜の耐圧分布(II)と比較して示した。図から明らかなように耐圧の点でも $SiO_2$ 膜よりも優れた $Si_3N_4$ 膜が得られている。

なお、マイクロ波電力に代え、高周波電力を用いることも可能である。第7図は、第2図においてマイクロ波電力に代えて放電管16の回りにコイルを巻いて13.56 MHzの高周波電力を

11

同じくエッチングのマスクになり得る。

ところで、第2図の実施例装置により生成した $Si_3N_4$ 膜についてオーシエ分析法により分析した結果、第8図に示したように、薄い膜厚では問題にならなかった酸素原子が膜厚の増加に伴い増加していることが明らかになった。この原因は、 $N_2$ ガスのマイクロ波放電による活性化窒素の生成と温度上昇により石英製放電管16の酸素が放出され、O、NOあるいは $NO_2$ 等の形で活性化窒素と共に反応管18まで輸送されて、生成される $Si_3N_4$ 膜中にとり込まれるものと思われる。

そこで本発明のより好ましい実施例としては、第2図の装置において、放電管16、輸送管17および反応管18のうち少なくとも放電管16の内壁をシリコン窒化物で構成する。具体例を説明すれば、第2図の装置で放電管16、輸送管17および反応管18の内壁に予め減圧CVD法によりシリコン窒化膜を被覆する。例えば温度 $900^\circ\text{C}$ 、反応ガスとして $SiH_4$ と $NH_3$ 、

13

印加してプラズマ放電を発生させて同時にシリコン基板の窒化を行つた実施例での窒化時間に対する $Si_3N_4$ 膜の生成膜厚を示した。導入した $N_2$ ガス圧力は1.0 torr、高周波電力は500 Wである。図の(e)、(f)はそれぞれ基板温度 $1050^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$ に対応する。図から明らかな様に、マイクロ波電力と比べると生成速度が遅いが、やはり時間に比例して窒化膜が生成された。この様に高周波電力により生成した $Si_3N_4$ 膜の耐圧、C-V特性について先の実施例と同様に測定した結果、同等の結果が得られた。

一方、第3図あるいは第7図において窒化膜初期の窒化膜厚の増加が鈍っていることがわかるが、これは $Si$ 基板上の自然酸化膜の還元に時間を要しているためと考えられる。しかしこの結果を積極的に $SiO_2$ 膜上の薄い窒化に用いることができ、これは $SiO_2$ のエッチングの時の良好なマスクとなり得る。また、多結晶 $Si$ 上にもこの窒化膜を成長させることが可能で、

12

ガスをそれぞれ30 CC、160 CCの流量で全圧0.2 Torrとなるように流して3時間のCVDを行い、約 $3.6\text{ }\mu\text{m}$ の $Si_3N_4$ 膜を内壁に堆積する。このような処理を行つた後、先の実施例と同様にしてシリコン基板へ直接窒化を行ない、生成された $Si_3N_4$ 膜のオーシエ分析をした結果は第9図に示すとおりである。第8図と比べて酸素原子の混入が少ない良質の $Si_3N_4$ 膜となつていくことがわかる。表面付近で酸素原子が多いのは、成膜後の吸着酸素によるものと思われる。

なお、放電管等の内壁をシリコン窒化物で構成する方法としては、上記のようにシリコン窒化膜の被覆処理に限らず、例えば別途用意したシリコン窒化物からなるライナー管を放電管内に挿入してもよいし、あるいは放電管等の材料自体をシリコン窒化物としてもよい。

また、放電圧力は0.1~5 Torrの範囲が放電し易いので好ましく、窒化温度は窒化速度から $950^\circ\text{C}$ 、基板への熱的影響から $1150^\circ\text{C}$ 以下とするのが良い。

14

以上詳細に説明したように本発明によれば、放電室と反応室とを分離配置して放電室で生成された活性化窒素を反応室に導いて試料を直接窒化することにより、十分速い成長速度でかつ良質の窒化膜を形成することができる。

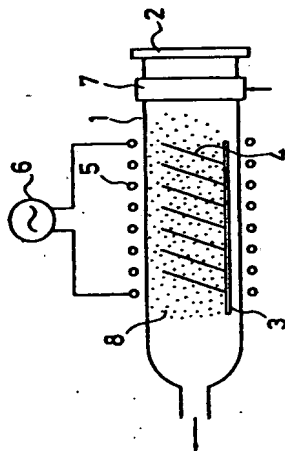
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は従来の直接窒化による窒化膜生成装置を示す図、第2図は本発明の一実施例の窒化膜生成装置を示す図、第3図は同装置による $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の膜厚と窒化時間の関係を示す図、第4図は同じく得られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の屈折率と窒化温度の関係を示す図、第5図は同じくその $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のC-V特性を $\text{SiO}_2$ 膜と比較して示す図、第6図は同じくその $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の耐圧分布を $\text{SiO}_2$ 膜と比較して示す図、第7図は高周波放電を利用した別の実施例による $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の膜厚と窒化時間の関係を示す図、第8図は同じくその $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のオーシエ分析結果を示す図、第9図は別の実施例の装置による $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜のオーシエ分析結果を示す図である。

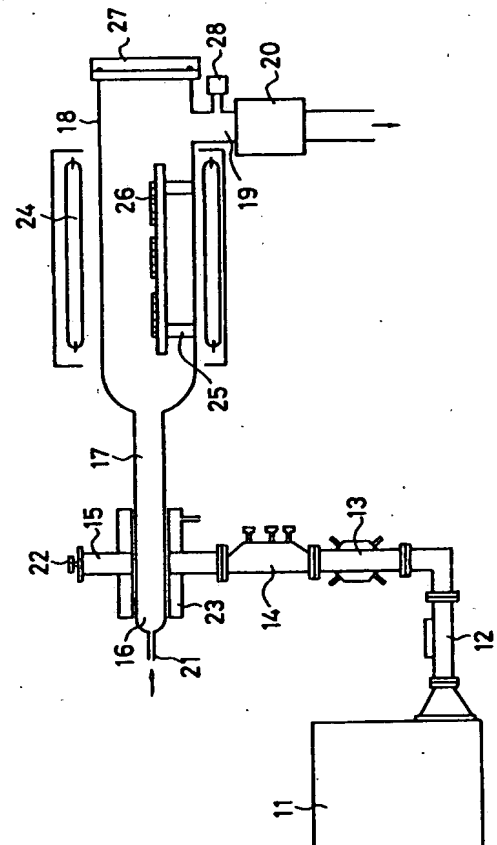
11…マイクロ波電源、15…導波管、16…石英製放電管（放電室）、17…石英製輸送管、18…石英製反応管（反応室）、24…加熱源、26…試料。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

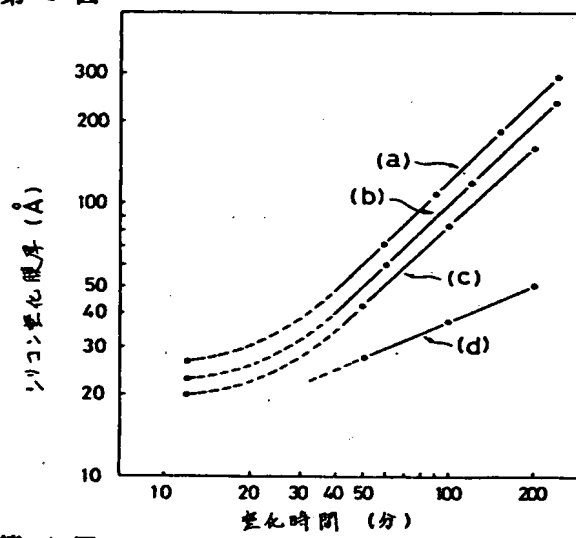
第1図



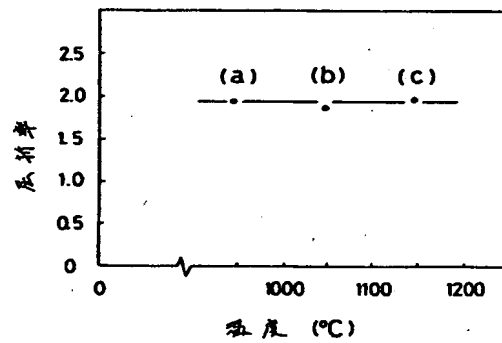
第2図



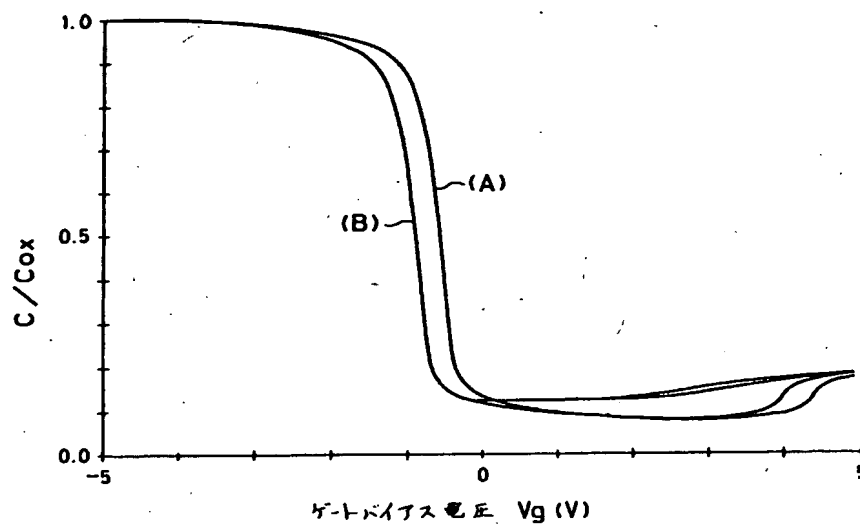
第 3 図



第 4 図

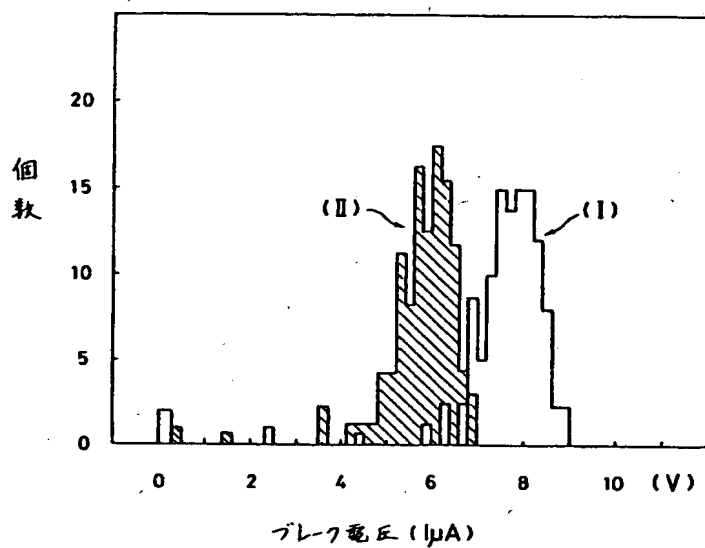


第 5 図

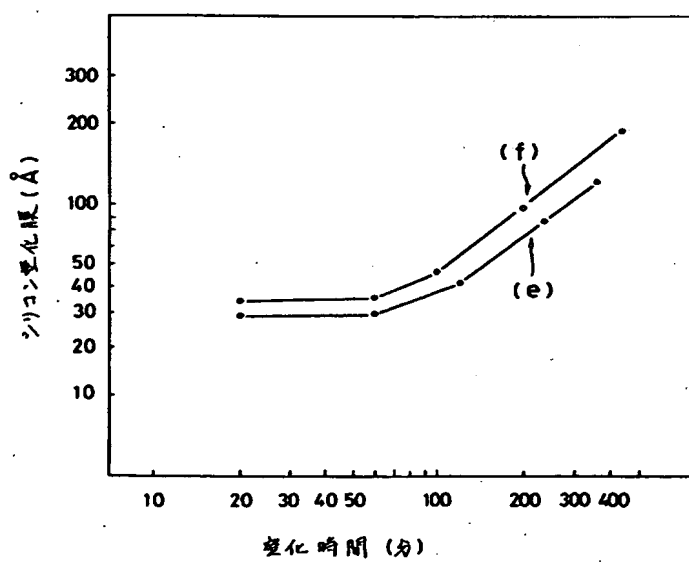




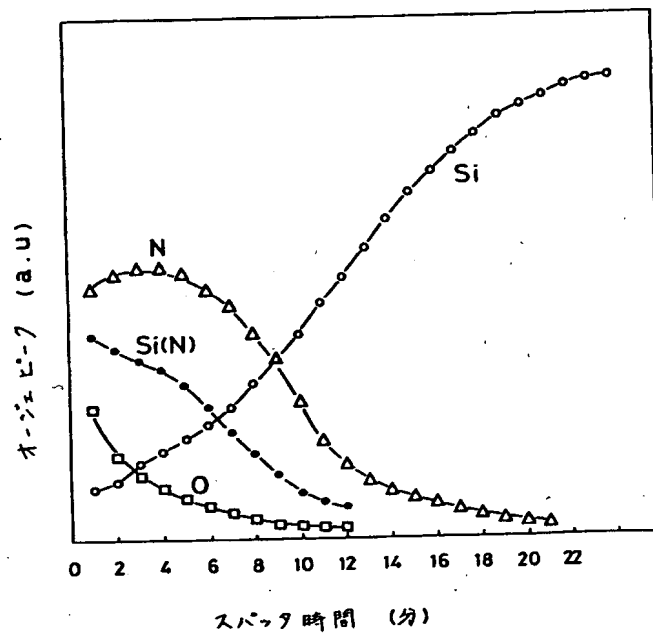
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図

